

Г. И. КЛЫМ, А. ИНГРАМ, к. ф.-м. н. И. В. ГАДЗАМАН,  
д. ф.-м. н. О. И. ШПОТЮК, к. т. н. Н. М. ВАКИВ

Украина, г. Львов, НПП "Карат", НУ "Львовская политехника";  
Дрогобычский гос. педагогический ун-т им. Ивана Франко;  
Польша, Опольский технический университет  
E-mail: shpotyuk@novas.lviv.ua

Дата поступления в редакцию  
05.09 2006 г.

Оппонент к. т. н. С. И. КРУКОВСКИЙ  
(НУ им. Ивана Франко, г. Львов)

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЗИТРОННОЙ АННИГИЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССОВ ВЛАГОПОГЛОЩЕНИЯ В НАНОПОРИСТОЙ КЕРАМИКЕ $MgAl_2O_4$

*Техника позитронной аннигиляционной спектроскопии — перспективный метод характеристики процессов влагопоглощения в материалах для создания активных элементов сенсоров влажности.*

В качестве активных элементов сенсоров влажности используется целый ряд материалов, в том числе керамические компакты, т. е. спеченные порошки с высоким содержанием влагосорбирующих пор. Одним из перспективных представителей такого рода материалов является алюмомагнетитовая шпинельная керамика  $MgAl_2O_4$ , которая характеризуется достаточно равномерной пористой структурой, способствующей эффективной адсорбции влаги. Экспериментальные исследования этого материала проводятся в лабораториях ведущих производителей сенсорной техники вот уже на протяжении более 40 лет.

Несмотря на такую заинтересованность, определенные проблемы в этой области до сих пор остаются нерешенными. Так, в исследовании микроструктуры внутренних пор влагочувствительной керамики методами сканирующей электронной микроскопии и ртутной порометрии можно исследовать макро- и мезопоры, однако невозможно исследовать цилиндрические поры радиусом менее 1—2 нм, которые отвечают за процессы капиллярной конденсации влаги. Поэтому для исследования нанопор дополнительно к традиционным методам необходимо использовать и альтернативные. К числу таких методов принадлежит позитронная аннигиляционная спектроскопия (ПАС) — один из наиболее перспективных методов для исследования топологии внутренних пустот твердотельных сред [1—3].

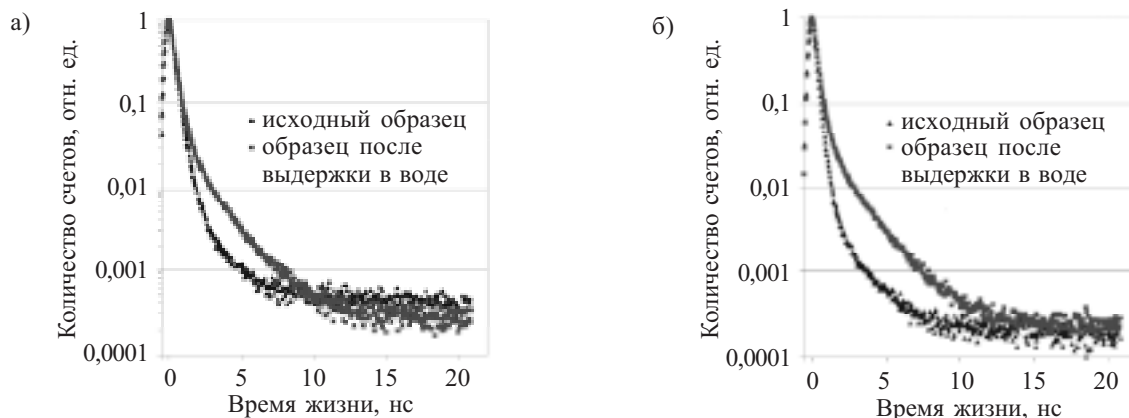
Ранее этот метод успешно использовался для изучения объемных дефектов в перовскитной керамике  $BaTiO_3$  [4, 5] и  $SrTiO_3$  [6], нанокристаллических шпинельных ферритах [7], прозрачной керамике  $MgAl_2O_4$ , полученной методом горячего прессования [8]. В этих материалах основной канал позитронной аннигиляции приписывался индивидуальным вакансиям, вакансионнообразным кластерам, межзеренным границам и наноструктурным пустотам, которые могут захватывать позитроний. При обработке полученных данных наилучшие результаты достигались при так называемой 3-компонентной процедуре математической подгонки. Однако в некоторых случаях (как например в работе [8]) конкретная информация о треть-

ей компоненте спектра, которая относится к аннигиляции атомов орто-позитрония (o-Ps), не представлялась вообще. Вместе с тем при изучении процессов влагопоглощения в пористых цементах [9] именно самая длинная компонента спектра приписывалась так называемому каналу "pick-off" аннигиляции o-Ps в наполненных влагой порах.

Нами установлено, что в алюмомагнетитовой шпинельной керамике  $MgAl_2O_4$  возможны два канала позитронной аннигиляции — захват позитронов на объемных дефектах и распад o-Ps [10]. Цель настоящей работы — изучение возможности использования метода ПАС для характеристики процессов влагопоглощения в данной керамике с учетом возможности аннигиляции o-Ps в наполненных водой порах — подобно тому, как это происходит в цементах [9].

Для получения образцов активных элементов сенсоров влажности (СВ) применяли стандартную керамическую технологию [11]. Образцы спеклали в специальных температурно-временных режимах с максимальными температурами  $T_c$  1100 и 1400°C. Как показали результаты рентгенофазного анализа, керамика, спеченная при  $T_c=1100^\circ\text{C}$ , содержит основную фазу шпинели  $MgAl_2O_4$  (около 81%), а также дополнительные фазы оксидов MgO (до 1%) и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (до 8%). В то же время керамика, спеченная при  $T_c=1400^\circ\text{C}$ , более совершенна по своему фазовому составу, т. к. наряду с основной шпинельной фазой  $MgAl_2O_4$  содержит лишь небольшое количество фазы MgO (до 1,5%) [12].

ПАС-измерения проводили с помощью спектрометра ORTEC [13]. В качестве источника позитронов использовали изотоп  $^{22}\text{Na}$ , который размещали между двумя идентичными образцами керамики. Измерения проводили в образцах керамики, полученных непосредственно после их спекания, при температуре окружающей среды 20°C и относительной влажности  $\approx 35\%$ , как и в [9]. После этого образцы помещали на 12 ч в дистиллированную воду и затем повторяли измерения. Полученные ПАС-спектры обрабатывали с помощью компьютерной программы LT [14], используя сумму нескольких экспоненциальных функций. Для исследуемых пар образцов использовали три измерения ПАС-спектра, каждый из которых многократно обрабатывали. Лучшие результаты отбирали по наименьшему среднему квадратическому отклонению между экспериментальными и расчетными значениями.



Нормализованные спектры времен жизни позитронов для исследованной керамики  $MgAl_2O_4$ , спеченной при температуре 1100°C (а) и 1400°C (б)

Нормализованные спектры времен жизни позитронов для исследуемой керамики  $MgAl_2O_4$  (см. рисунок) представляют собой суперпозицию нескольких составляющих с разными временами жизни позитронов. Математическое разложение таких кривых представляется суммой убывающих экспоненциальных функций с разными значениями показателей степени, обратно пропорциональных величинам времен жизни позитронов [14].

Как было показано нами ранее [10], при математической обработке ПАС-спектра алюмомагнетитовой керамики компьютерной программой LT наилучшие результаты достигаются при 3-компонентной процедуре подгонки. Кроме времен жизни позитронов  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  и  $\tau_3$ , а также их интенсивностей  $I_1$ ,  $I_2$  и  $I_3$ , полученных непосредственно программой LT, вычислялось среднее время жизни позитронов  $\tau_{av}$ , отображающее преобладающую в материале дефектную среду [7],

$$\tau_{av} = \frac{\tau_1 I_1 + \tau_2 I_2}{I_1 + I_2}, \quad (1)$$

время жизни  $\tau_b$ , связанное с аннигиляцией позитронов в свободной от дефектов области материала [4, 7, 8],

$$\tau_b = \frac{I_1 + I_2}{\frac{I_1}{\tau_1} + \frac{I_2}{\tau_2}} \quad (2)$$

и скорость захвата позитронов дефектами  $\kappa_d$  [13]

$$\kappa_d = \frac{I_2}{I_1} \left( \frac{1}{\tau_b} - \frac{1}{\tau_2} \right). \quad (3)$$

Кроме того, для исследуемой керамики  $MgAl_2O_4$  разница  $\tau_2 - \tau_b$  принималась в качестве параметра,

определяющего средний размер дефектов, захватывающих позитроны [7, 15], а отношение  $\tau_2/\tau_b$  — в качестве параметра, отображающего природу объемных дефектов [8].

В исходных образцах керамики времена жизни  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , а также соответствующие интенсивности  $I_1$  и  $I_2$ , уменьшаются при увеличении температуры спекания (см. таблицу). Вследствие этого уменьшаются и параметры захвата позитронов дефектами  $\tau_{av}$  и  $\tau_b$ . Однако отношение  $\tau_2/\tau_b$  при этом остается постоянным и составляет 1,70. Несомненно, этот факт свидетельствует о преобладании в исследуемой алюмомагнетитовой керамике одного и того же дефектного центра захвата позитронов с характерными размерами порядка двух-трех атомных вакансий [13].

На основании сравнения полученных данных с результатами работы [13], а также принимая во внимание особенности микроструктуры спеченной керамики, можно предположить, что такие дефекты локализируются преимущественно на границах зерен (в области межзеренных границ). Несмотря на заметное структурное различие образцов, спеченных при двух разных значениях  $T_c$ , позитроны захватываются объемными дефектами с одинаковой скоростью  $\kappa_d = 0,60 \text{ нс}^{-1}$ , однако величина  $\tau_2 - \tau_b$  существенно выше в керамике, полученной при 1100°C. Таким образом, центры захвата позитронов существенно не различаются по своему структурно-химическому происхождению в образцах исследуемой керамики, хотя величина сопутствующего свободного объема заметно выше в структурно менее совершенной керамике, полученной при 1100°C.

ПАС-характеристики влагочувствительной керамики  $MgAl_2O_4$ , математически обработанные 3-компонентной процедурой подгонки с использованием программы LT

$T_c, ^\circ\text{C}$	История образца	Параметры подгонки						Параметры захвата позитронов				
		$\tau_1$ , нс	$I_1$ , отн. ед.	$\tau_2$ , нс	$I_2$ , отн. ед.	$\tau_3$ , нс	$I_3$ , отн. ед.	$\tau_{av}$ , нс	$\tau_b$ , нс	$\kappa_d$ , нс <sup>-1</sup>	$\tau_2 - \tau_b$ , нс	$\tau_2/\tau_b$ , отн. ед.
1100	Исходный	0,24	0,68	0,50	0,30	2,59	0,02	0,32	0,28	0,60	0,21	1,70
	После выдержки в водной среде	0,24	0,56	0,50	0,29	1,88	0,15	0,33	0,29	0,70	0,21	1,70
1400	Исходный	0,19	0,76	0,36	0,22	1,90	0,02	0,24	0,21	0,60	0,15	1,70
	После выдержки в водной среде	0,21	0,56	0,43	0,32	1,94	0,12	0,29	0,26	0,90	0,17	1,70

Установлено, что по мере увеличения  $T_c$  время жизни третьей компоненты  $\tau_3$  также уменьшается (см. табл.), тогда как интенсивность этой компоненты в обоих случаях существенно не изменяется, оставаясь на уровне 0,02. В рамках используемой программы ЛТ обработки полученных спектров устранить эту компоненту без заметного ухудшения величины среднеквадратического отклонения не удастся. Следовательно, можно предположить, что в объемных пустотах (порах) исследуемой керамики процесс аннигиляции позитронов развивается путем так называемого „pick-off” — распада атомов *o*-Ps [9, 16]. Близость величины  $\tau_3$  к характерному значению времен жизни атомов *o*-Ps в воде при комнатных температурах (1,84 нс) [17] свидетельствует о возможном частичном или полном насыщении этих пор адсорбированной влагой.

Результаты последующего эксперимента с образцами керамики, выдержанными дополнительно в дистиллированной воде, полностью подтверждают этот вывод. Так, в частности, нами установлено, что в образцах керамики, спеченной при более низкой температуре (1100°C), время жизни третьей компоненты  $\tau_3$  уменьшается после выдержки в водной среде от 2,59 до 1,88 нс, тогда как в образцах структурно более совершенной керамики, полученной при 1400°C, это значение практически остается постоянным на уровне 1,9 нс. В обоих случаях интенсивность третьей компоненты  $I_3$  увеличивается в несколько раз, в полном соответствии с аналогичным возрастанием количества адсорбированной влаги.

Необходимо подчеркнуть, что вышеотмеченные изменения третьей компоненты спектра позитронной аннигиляции полностью компенсируются соответствующим уменьшением интенсивности первой компоненты (см. табл.), тогда как параметры второй компоненты остаются практически без изменений. Это означает, что процесс захвата позитронов объемными дефектами в исследуемой керамике близок к насыщению, независимо от ее структурного совершенства, определяемого максимальной температурой спекания  $T_c$ .

Естественно, возникает вопрос, каким же образом процесс влагопоглощения сказывается на параметрах позитронного захвата и сказывается ли он вообще.

В этом отношении можно предположить, что наличие адсорбированной влаги способно каким-то образом повлиять на конечную эффективность захвата позитронов (т. е. на сродство дефектов к позитронам), изменяя в первую очередь такие параметры как  $\tau_{av}$ ,  $\tau_b$  и  $\kappa_d$ . Однако при этом не ожидается существенных изменений параметров позитронного захвата, определяемых геометрией объемных дефектов, таких как  $\tau_2/\tau_b$  [13].

Как следует из таблицы, после выдержки образцов керамики в водной среде увеличиваются не только времена жизни  $\tau_{av}$  и  $\tau_b$ , но и скорость позитронного захвата  $\kappa_d$  (от 0,60 до 0,70 нс<sup>-1</sup> в образцах, полученных при 1100°C, и от 0,60 до 0,90 нс<sup>-1</sup> в образцах, полученных при 1400°C). Несомненно, этот факт свидетельствует об интенсивном каталитическом влиянии процесса влагопоглощения в алюмомагниевого керамики на захват позитронов объемными дефектами.

Как и ожидалось, вследствие адсорбции керамической влаги геометрия дефектов практически не изменяется, поскольку отношение  $\tau_2/\tau_b$  остается постоянным и составляет 1,70. Слабое увеличение параметра  $\tau_2/\tau_b$  во влагонасыщенных образцах керамики, полученной при 1400°C (см. табл.), свидетельствует о повышении эффективности захвата позитронов дефектами больших объемов при условии заполнения их влагой.

\*\*\*

Таким образом, техника позитронной аннигиляционной спектроскопии является перспективным методом не только для изучения объемных дефектов, но и для исследования процессов влагопоглощения — в частности, в нанопористой шпинельной керамике типа  $MgAl_2O_4$ .

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Traversa E. Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future development // *Sensors and Actuators*.— 1995.— Vol. 23.— P. 135—156.
2. Kulwicki B. M. Humidity sensors // *J. Am. Ceram. Soc.*— 1991.— Vol. 74, N 4.— P. 697—708.
3. Seiyama T., Yamazoe N., Arai H. Ceramic humidity sensors // *Sensors and Actuators*.— 1983.— Vol. 4.— P. 85—96.
4. Langhammer H. T., Müller T., Polity A. et al. On the crystal and defect structure of manganese-doped barium titanate ceramics // *Mater. Lett.*— 1996.— Vol. 26.— P. 205—210.
5. Massoud A. M., Krause-Rehberg R., Langhammer H. T. et al. Defect studies in BaTiO<sub>3</sub> ceramics using positron annihilation spectroscopy // *Mater. Sci. Forum*.— 2001.— Vol. 363—365.— P. 144—146.
6. Zhi Y., Chen A. A positron annihilation study of SrTiO<sub>3</sub>-based ceramics // *J. Phys.*— *Condens. Matt.*— 1993.— Vol. 5.— P. 1877—1882.
7. Ghosh S., Nambissan P. M. G., Bhattacharya R. Positron annihilation and Mössbauer spectroscopic studies of In<sup>3+</sup> substitution effects in bulk and nanocrystalline  $MgMn_{0,1}Fe_{1,9-x}O_4$  // *Phys. Lett. A*.— 2004.— Vol. 325.— P. 301—308.
8. He J., Lin L., Lu T., Wang P. Effects of electron- and/or gamma-irradiation upon the optical behavior of transparent  $MgAl_2O_4$  ceramics: different color centers induced by electron-beam and  $\gamma$ -ray // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*.— 2001.— Vol. 191.— P. 596—599.
9. Consolati G., Dotelli G., Quasso F. Investigation of nanostructures in ordinary cement through positron annihilation lifetime spectroscopy // *J. Appl. Phys.*— 1999.— Vol. 86, N 8.— P. 4225—4231.
10. Shpotyuk O., Ingram A., Klym H. et al. PAL spectroscopy in application to humidity-sensitive  $MgAl_2O_4$  ceramics // *J. Europ. Ceram. Soc.*— 2005.— Vol. 25.— P. 2981—2984.
11. Поляков А. А. Технология керамических радиоэлектронных материалов.— М.: Радио и связь, 1989.
12. Винник И. Б., Гадзаман И. В., Клым Г. И. и др. Получение алюмомагниевого керамики с улучшенными влапочувствительными характеристиками // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре (ТКЭА)*.— 2006.— № 2.— С. 60—62.
13. Krause-Rehberg R., Leipner H. S. Positron annihilation in semiconductors. Defect studies.— Berlin—Heidelberg—New York: Springer-Verlag, 1999.
14. Kansy J. Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*— 1996.— Vol. A 374.— P. 235—244.
15. Nambissan P. M. G., Upadhyay C., Verma H. C. Positron lifetime spectroscopic studies of nanocrystalline  $ZnFe_2O_4$  // *J. Appl. Phys.*— 2003.— Vol. 93, N 10.— P. 6320—6326.
16. Consolati G., Quasso F. Evolution of porosity in a Portland cement paste studied through positron annihilation lifetime spectroscopy // *Radiation Physics and Chemistry*.— 2003.— Vol. 68.— P. 519—521.
17. Kotera K., Saito T., Yamanaka T. Measurement of positron lifetime to probe the mixed molecular states of liquid water // *Phys. Lett. A*.— 2005.— Vol. 345.— P. 184—190.